

1. Einleitung

1.1 Keimbildung und Tröpfchenwachstum

Aerosole beeinflussen die Chemie der Atmosphäre durch katalytische Wirkung außerordentlich. Sie spielen sowohl bei Reaktionen in der Troposphäre als auch bei der Entstehung der Wetterlage eine ebenso wichtige Rolle wie bei der Bildung des polaren, stratosphärischen Ozonlochs im antarktischen Frühling [1]. Die Entstehung und zeitliche Entwicklung natürlicher und anthropogener Aerosole wird durch Kondensationsvorgänge wesentlich beeinflusst. Ihre natürlichen Prozesse sind Nebelbildung, Wolkenbildung und Niederschlag. Da die experimentelle Untersuchung der Bildung von Kondensationskeimen und ihr Heranwachsen zu Tröpfchen die Voraussetzung sind, atmosphärische Kondensationsvorgänge zu verstehen, ist die Forschung auf diesem Gebiet gerade heute wichtig, obwohl sich Physiker und Chemiker schon seit den bahnbrechenden Experimenten von WILSON 1897 [2] quantitativ mit diesen Phänomenen beschäftigen. Aber auch für die Technik - insbesondere für die Entwicklung von Fluggerät, Düsen und Turbinen - ist ein quantitatives Verständnis der Keimbildung wichtig [3].

Man unterscheidet Keimbildungs-, Wachstums- und Alterungsprozesse. Bei der Keimbildung aus der Gasphase entsteht aus einem übersättigten Dampf eine neue kondensierte Phase. Diese neue Phase kann sich an Partikeln die a priori im System enthalten sind (Aerosolteilchen, Ionen, Staubpartikel, etc.) bilden; man spricht dann von heterogener Keimbildung. Sie findet in der Regel bei atmosphärischen Prozessen statt, wo Kondensation an Ionen und Staubteilchen wie z. B. Rußpartikeln erfolgt. Entsteht die neue Phase in Abwesenheit von Fremdpartikeln ausschließlich durch statistische Zusammenlagerung ihrer Dampfmolekeln zu Clustern, liegt homogene Keimbildung vor, die allerdings erst bei relativ hohen Übersättigungen des Dampfes mit großen Keimbildungsraten stattfindet. Endpunkt der Keimbildung durch spontane Fluktuation ist die Bildung eines kritischen Clusters mit 10 bis 100 Molekeln. Dieser ist in einem labilen Gleichgewichtszustand mit der umgebenden Dampf-Phase und wird, wenn er ein Molekel dazugewinnt, mit großer Wahrscheinlichkeit als Keim eines makroskopischen Tröpfchens spontan wachsen. Verliert der Cluster aber ein Molekel, wird er wahrscheinlich dem statistischen

Zerfall unterliegen. Die typische Zeitskala für die Keimbildung liegt unter einer Mikrosekunde. Das Wachstum der Keime zu Tröpfchen erfolgt im Millisekundenbereich.

Bei der Alterung der Tröpfchen kommt es zu Koagulation, bzw. Koaleszenz [4, 5] und zu Umlösung (OSTWALD-Reifung; vgl. [6, 7]). Diese Prozesse finden alle im Sekunden- und Stundenbereich statt. Abb. 1.1 zeigt den zeitlichen Zusammenhang von Keimbildung, Wachstum und Alterung.

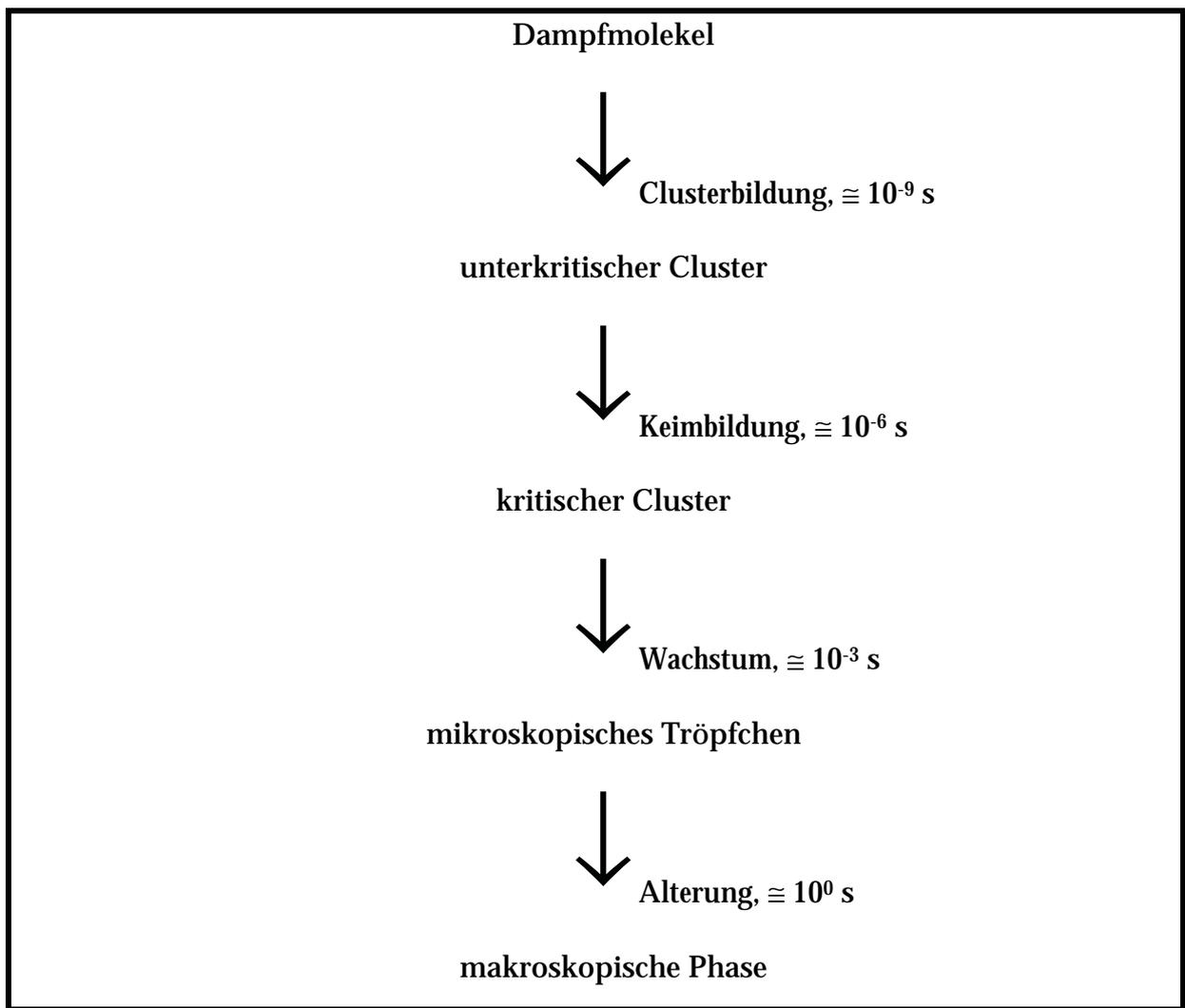


Abb. 1.1: Zeitlicher Zusammenhang von Keimbildung, Wachstum und Alterung

Versucht man die mit der Kondensation eines Dampfes verbundenen Prozesse qualitativ zu verstehen, ist ein experimenteller Aufbau nötig, der eine Trennung dieser Prozesse ermöglicht. Um ein quantitatives Verständnis zu erlangen, ist zudem noch die Beschränkung auf einfache Systeme erforderlich.

Die Trennung von Keimbildung und Wachstum gelingt mit der Nukleationspulsmethode. Sie ist in einem Übersichtsartikel von STREY et al.

beschrieben worden [4]. Bei ihrer Anwendung wird für einen kurzen Zeitraum von wenigen Millisekunden ein überkritisch übersättigter Dampfzustand erzeugt, währenddessen sich Keime bilden können und zu wachsen beginnen. Während dieser Zeitdauer wird darauf geachtet, dass der Dampfverbrauch und die Entwicklung von Kondensationswärme das System nur vernachlässigbar beeinflusst, um eine konstante Keimbildungsrate bei gleichbleibenden Systembedingungen zu gewährleisten. Anschließend wird die Übersättigung auf einen unterkritischen Wert zurückgeführt. Es findet zwar keine weitere Keimbildung statt, wohl aber das Wachstum der schon gebildeten Keime zu Tröpfchen. Da dieses Wachstum ein deutlich langsamerer Prozess als die Keimbildung ist, kann das Wachstum während des Expansionsminimums vernachlässigt und beide Prozesse als zeitlich getrennt angesehen werden. Daraus resultiert ein nahezu monodisperses Aerosol.

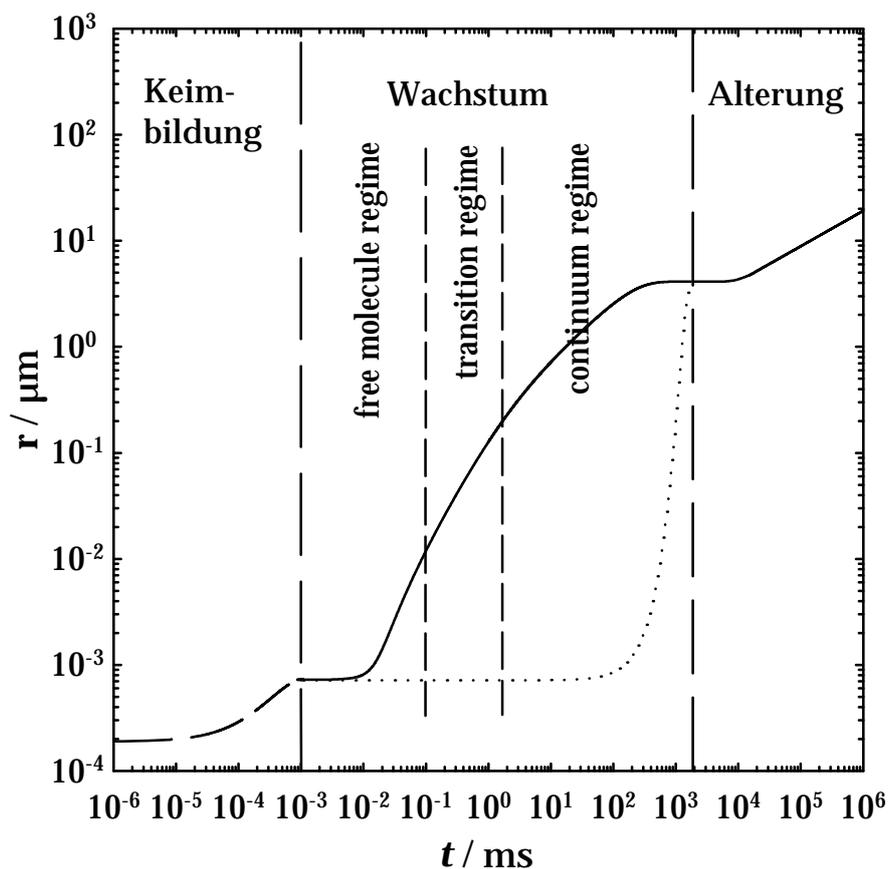


Abb. 1.2: Zeitliche Entwicklung des mittleren Radius einer Aerosolteilchenpopulation (durchgezogene Linie) von der Keimbildung, über das Wachstum bis zur Alterung. Dargestellt sind die unterschiedlichen Entwicklungsbereiche. Nach einer nicht näher bekannten Keimbildungsphase (gestrichelte Linie) beginnt das Wachstum des Keimes. Es durchläuft zunächst das kinetisch bestimmte free molecule regime bis zu einem Tröpfchenradius von ca. 10 nm. Bis zu einem Radius von ca. 200 nm schließt sich das transition regime an. Im darauffolgenden continuum regime findet das Wachstum diffusionsbestimmt statt. Nach Erreichen eines intermediären Gleichgewichtszustandes beginnt mit dem Hineinwandern des kritischen Radius (gepunktete Linie) in die Größenverteilung der Alterungsprozess (OSTWALD-Reifung).

In Abb. 1.2 sind die einzelnen Phasen der Aerosolentwicklung von der Keimbildung über das Wachstum bis hin zur Alterung dargestellt. Nach der Keimbildungsphase ist das Tröpfchenwachstum zuerst kinetisch bestimmt (free molecule regime¹⁾). In diesem Größenbereich (bis ca. 10 nm) wird das Wachstum mit Gleichungen beschrieben, die der kinetischen Gastheorie entstammen. Im transition regime (10 - 200 nm) ändert sich kontinuierlich der Mechanismus des Wachstumsprozesses zu diffusionsbestimmtem Wachstum. Dieses liegt dann ausschließlich im sich anschließenden continuum regime vor. In der Endphase des Wachstums erfolgt eine Dampfverknappung und eine Erwärmung des Systems, was zum zwischenzeitlichen Stillstand des Wachstums führt. Im weiteren zeitlichen Verlauf kommt es dann zu den typischen Alterungsprozessen.

Aus Abb. 1.2 erkennt man, dass die einzelnen Phasen der Entstehung, des Wachstums und der Alterung eines Aerosols ineinander übergehen. Es empfiehlt sich daher mit einer geeigneten experimentellen Methode die Entwicklung eines Aerosols vom Monomer eines übersättigten Dampfes über die Bildung des kritischen Clusters bis hin zum makroskopischen Tröpfchen zu studieren, um ein Gesamtverständnis des Kondensationsprozesses zu erreichen.

Bei makroskopischen Partikeln ist das Wissen über ihr Verhalten schon weit fortgeschritten, jedoch nimmt die experimentell bestätigte Kenntnis über die ablaufenden Prozesse mit geringer werdender Teilchengröße dramatisch ab. Besonders theoretisch umstritten sind die Keimbildungsphase (vgl. [8]) und das Wachstumsverhalten im transition regime (vgl. [5]). Für beide Fragestellungen liegen bisher nur begrenzte und oftmals widersprüchliche experimentelle Untersuchungen vor. Im vielfach theoretisch untersuchten Modellsystem „Argon“ konnte bisher Keimbildung nicht konsistent und Tröpfchenwachstum überhaupt nicht gemessen werden.

¹⁾ In Anlehnung an die internationale Literatur werden in dieser Arbeit die englischen Ausdrücke für die Größenbereiche des Wachstumsprozesses verwendet.